(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-116900

(43)公開日 平成11年(1999)4月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	FI	
CO9J 4/0		C 0 9 J 4/00	
// A61K 6/0		A 6 1 K 6/08	Н
6/0	83	6/083	
C 0 7 D 285/1	25	C 0 7 D 285/12	D
285/1	35		E
		審査請求 未請求	R 請求項の数2 OL (全22頁)
(21) 出願番号	特願平9−288337	(71)出顧人 00000	3182
		株式会	社トクヤマ
(22)出顧日	平成9年(1997)10月21日	州口山	【徳山市御彫町1番1号
		(72)発明者 木村	幹雄
	•	山口県	は徳山市御影町1番1号 株式会社ト
		クヤマ	7内
		(72)発明者 相澤	將之
			「徳山市御影町1番1号 株式会社ト
		クヤマ	CM.
•			
			·

(54) 【発明の名称】 接着性組成物

(57)【要約】

【課題】 金属、特に貴金属および貴金属合金に対して 高い接着性を有する接着性組成物を提供する。

【解決手段】 (11-メタクリロイルオキシウンデシルチオ)-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾールに代表されるメルカプトチアジアゾール誘導体、2,2-ビス(4-(メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパン等のラジカル重合性単量体及び重合開始剤、さらには必要に応じてフィラーを含有してなる接着性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1)で示されるラジカル重合性メルカプトチアジアゾール誘導体、ラジカル重合性 単量体及び重合開始剤を含有してなる接着性組成物。

【化1】

(式中、R¹は炭素数1~20の2価の有機残基であり、Zはラジカル重合性不飽和結合を有する有機基を表し、Yは硫黄原子、窒素原子またはNH基を表し、nは1または2の整数であり、Yが窒素原子の時はnは2で、硫黄原子またはNH基の時はnは1である。) 【請求項2】 フィラーをさらに含有する請求項1記載

【発明の詳細な説明】

[0001]

の接着性組成物。

【発明の属する技術分野】本発明は、金属、特に貴金属および貴金属合金に対して優れた接着性を有する接着性 20組成物に関する。本発明の接着性組成物は、金属にレジンを接着する医療、電子材料、精密機械および宝飾等の多くの分野で利用可能であるが、特に歯科分野において有用である。

[0002]

【従来の技術】従来、齲蝕等により損傷を受けた歯牙の修復には、金属製の補綴物を歯牙に接着する方法が広く行われている。このような金属製の補綴物と歯牙とを接着させるための接着剤として、特開昭58-21607号公報、特開昭61-293951号公報等に開示され 30でいるリン酸エステルモノマーやカルボン酸モノマーを配合した歯科用接着剤が用いられている。これら接着剤を用いた接着に際しては、接着力を向上させる目的で接着剤を補綴物に塗布するに先立ち各々の被着面の前処理が行われる。具体的には、歯牙に対してはリン酸に代表される酸の水溶液による処理が行われ、他方、補綴物の被着面に対しては一般にサンドブラスト処理を行い表面の粗造化が行われていた。

【0003】上記方法による接着は、鉄、ニッケル、クロム、コバルト、スズ、アルミニウム、鋼、チタン等の40 単金属およびこれらの元素を主成分とする単金属合金に対して優れた接着性を示す事が確認されている。しかしながら、貴金属合金(金、白金、パラジウム、銀等を主成分とする合金)に対する接着力は充分なものではなかった。そこで、貴金属合金を接着対象とする場合、その接着性を向上させる目的で、貴金属合金表面をサンドブラスト処理した後に更にスズメッキ、加熱酸化処理等の表面処理が行われていた。

【0004】しかしながら、かかるスズメッキや加熱酸 表し、nは1または2の整数であり、Yが窒素原子の 化処理操作は煩雑であり、より簡便な方法として、サン 50 はnは2で、硫黄原子またはNH基の時はnは1であ

ドブラスト処理された貴金属合金面にプライマーを塗布 する方法が提案され、操作の簡略化が図られている。

【0005】しかしながら、もっと簡便に、即ち上記プライマーによる表面処理操作を行うことを必ずしも必要としない貴金属および貴金属合金に対して充分な接着性を有する接着剤の開発が望まれていた。そこで、特開昭63-225674ではωーメルカプト基を有する化合物及び飽和炭素に結合したジスルフィド結合を有する化合物、特開昭64-90276ではチオリン酸基を有する化合物、特開平2-77478ではチオカルボン酸基を有する化合物さらに特開平9-67546ではトリアジンジチオン誘導体等の特定の官能基を有する重合性化合物を含む接着性組成物が提案され、プライマアーによる表面処理操作を行うことを必ずしも必要としない接着剤が提案された。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記ωーメルカプト基を有する化合物、チオリン酸基を有する化合物或いはチオカルボン酸基を有する化合物を含む接着剤は、これら化合物自身が不安定であるために保存安定性に問題がある。また、トリアジンジチオン誘導体或いは飽和炭素に結合したジスルフィド結合を有する化合物を含む接着剤は、いずれも口腔内の過酷な条件下においての接着耐久性に問題がある。

【0007】従って、本発明の目的は、金属、特に貴金属および貴金属合金に対して前処理を予め施すことなく充分な接着性を有し、さらに重合触媒の種類に影響を受けることなく強力かつ耐久的に接着し、しかも長期の保存安定性に優れた接着性組成物を見い出すことである。

[0008]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため に鋭意検討を行った結果、特定構造のラジカル重合可能 なメルカプトチアジアゾール誘導体を含有する接着性組 成物が、貴金属に対する接着性に極めて有効であること を見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】即ち、本発明は、下記一般式(1)で示されるラジカル重合性メルカプトチアジアゾール誘導体、ラジカル重合性単量体及び重合開始剤を含有してなる接着性組成物である。

[0010]

【化2】

$$HS \stackrel{N-N}{\searrow} Y \left(R^{1}-Z\right)_{n}$$

【0011】(式中、R!は炭素数1~20の2価の有機残基であり、Zはラジカル重合性不飽和結合を有する有機基を表し、Yは硫黄原子、窒素原子またはNH基を表し、nは1または2の整数であり、Yが窒素原子の時はnは2で、硫黄原子またはNH基の時はnは1であ

る。)

他の発明は、上記接着性組成物に更にフィラーを含有してなる接着性組成物である。

【0012】上記一般式(1)で表される本発明のラジカル重合性メルカプトチアジアゾール誘導体(以下、重合性メルカプトチアジアゾール誘導体という)において、R¹は炭素数1~20の2価の有機残基であれば何 * --(CH₂)_h--

* ら制限されない。従って、アルキレン基の様な2価の鎖 状または分枝を有する炭化水素基のみならず、主鎖中に エーテル結合もしくはエステル結合を有する有機基も含 まれる。

【0013】基R1を具体的に例示すれば、

[0014]

【化3】

 $h = 1 \sim 20$

$$-(CH_2 - CH(CH_3)) -(CH_2 - C(CH_3)_2 - CH_2) -(CH_2 - CH_2 - O)_1 - CH_2 - CH_2 i = 1 \sim 9$$
 $-(CH_2 - CH(CH_3) - O)_j - CH_2 - CH(CH_3) j = 1 \sim 5$
 $-(CH_2 - CH_2 - COO - CH_2 - CH_2)_k k = 1 \sim$

$$-(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_2)_1 - 1 = 1 \sim 4$$

Ж

【0015】等が挙げられる(いずれの基も左端の炭素原子が基Yに結合し、右端の炭素原子が基Zに結合する)。

【0016】また、上記一般式(1)において、2はラジカル重合性不飽和結合を有する有機基を表す。2はラジカル重合性不飽和結合を有する有機基であれば特に制限されず、具体的にはメタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、4ービニルベンジルオキシ基、スチリル基、アリルオキシ基およびアリル基等が例示される。中でも、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基が重合性及び取り扱い易さ等の点で好適である。

【0017】上記一般式(1)において、Yは硫黄原子、窒素原子またはNH基を表し、nは基 $[-R^1Z]$ の数を表し、1または2の整数であるが、Yが窒素原子の時はnは2で、Yが硫黄原子またはNH基の時はnは1である。

【0018】本発明で用いられる重合性メルカプトチア 40 ジアゾール誘導体を具体的に例示すれば下記のとおりである。

【0019】 【化4】 N-N HS S(CH₂)₁₁OOCC=CH₂ CH₃

$$HS \xrightarrow{N-N} S(CH_2)_{10}OOCC=CH_2$$
 CH_3

【0020】 50 【化5】

ж

$$N-N$$
 $HS \stackrel{N}{\swarrow} S(CH_2)_{11}OCH_2CH=CH_2$

$$HS \xrightarrow{N-N} NH(CH_2)_{11}OCH_2 \xrightarrow{} CH=CH_2$$

$$\begin{array}{c} \mathsf{N-N} \\ \mathsf{HS} \overset{\mathbb{N}}{\searrow} \mathsf{N[(CH_2)_{11}OOCC=CH_2]_2} \\ \mathsf{CH_3} \end{array}$$

[0021]

* [4.6

【0023】これら誘導体の中で、特に下記一般式 ※【化8】 (2)で示される重合性メルカプトチアジアゾール誘導 体が、接着力および合成上の点で好ましく採用される。 【0024】 ※50

【0025】(式中、Vはメタクリロイルオキシ基、ア クリロイルオキシ基、または4-ビニルベンジルオキシ 基を表し、mは6~11の整数を表す。)

本発明の接着性組成物において、かかる重合性メルカプ トチアジアゾール誘導体の配合量は特に制限されるもの ではないが、接着強度の観点から、後述のラジカル重合 10 性単量体100重量部に対し好ましくは0.005~3 ○重量部の範囲内であり、より好ましくは0.01~1 ○重量部であり、特に好ましくは0.05~5重量部で ある。該重合性メルカプトチアジアゾール誘導体の配合 量が多すぎても少なすぎても貴金属および貴金属合金に 対する接着強さが小さくなる傾向がある。

【0026】本発明の接着性組成物には、ラジカル重合 性単量体が配合される。該ラジカル重合性単量体は特に 限定されず、公知の単官能または多官能ラジカル重合性 単量体、もしくは酸性基を含有するラジカル重合性単量 20 体(以下、酸性基含有重合性単量体という)を用いるこ とができる。

【0027】上記ラジカル重合性単量体としては、メタ クリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、メタクリ ルアミド基、アクリルアミド基、スチリル基、アリル基 等のラジカル重合可能な不飽和結合を有する単量体が挙 げられる。中でも、メタクリロイルオキシ基またはアク リロイルオキシ基等を有する (メタ) アクリレート系ラ ジカル重合性単量体が重合性、接着性及び取り扱い易さ の点で好適である。

【0028】一般に好適に使用される単官能ラジカル重 合性単量体を具体的に例示すると、メチル(メタ)アク リレート、エチル(メタ)アクリレート、nープロピル (メタ) アクリレート、イソプロピル (メタ) アクリレ ート、nーブチル(メタ)アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、n-ヘキシル(メタ) アクリレ ート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、トリ デシル (メタ) アクリレート、ステアリル (メタ) アク リレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレー ト、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グ 40 リシジル (メタ) アクリレート、メトキシジエチレング リコール(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アク リレート系単量体:N-メチロール(メタ)アクリルア ミド等の単官能(メタ)アクリルアミド系単量体:スチ レン、αーメチルスチレン等の単官能スチレン系単量体 が挙げられる。

【0029】一般に好適に使用される多官能ラジカル重 合性単量体を具体的に例示すると、2,2-ビス(4-(3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプ ロポキシ)フェニル)プロパン、2,2'ービス(4-50【0031】代表的なリン酸基、カルボン酸基、無水カ

10 (メタ) アクリロイルオキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフ ェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリ ロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシテトラエトキシ フェニル)プロパン、2、2-ビス(4-(メタ)アク リロイルオキシペンタエトキシフェニル) プロパン、 2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジプロ ポキシフェニル) プロパン、2-(4-(メタ) アクリ ロイルオキシエトキシフェニル) -2-(4-(メタ) アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、2 (4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニ ル)-2-(4-(メタ)アクリロイルオキシトリエト キシフェニル)プロパン、2-(4-(メタ)アクリロ イルオキシジプロポキシフェニル)-2-(4-(メ タ) アクリロイルオキシトリエトキシフェニル) プロバ ン、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシイ ソプロポキシフェニル)プロパン、1-(メタ)アクリ ロイルオキシメチルー2-(メタ)アクリロイルオキシ エチル ハイドロジェンマレート等の芳香族二官能(メ タ)アクリレート系単量体:エチレングリコールジ(メ タ) アクリレート、ジエチレングリコールジ (メタ) ア クリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリ レート、ブチレングリコールジ (メタ) アクリレート、 ネオペンチルグリコールジ (メタ) アクリレート、プロ ピレングリコールジ (メタ) アクリレート、1,3-ブ タンジオールジ (メタ) アクリレート、1,4-ブタン ジオールジ (メタ) アクリレート、1,6-ヘキサンジ オールジ (メタ) アクリレート、グリセリンジ (メタ) アクリレート、ジー2-(メタ) アクリロイルオキシエ チルー2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジカルバ メート、N, N'-メチレンピス (メタ) アクリルアミ ド等の脂肪族二官能(メタ)アクリレート系単量体: N, N'-メチレン(ビス)アクリルアミド等の二官能 (メタ) アクリル酸アミド系単量体: ジビニルベンゼ ン、αーメチルスチレンダイマー等の二官能スチレン系 単量体:ジアリルフタレート、ジアリルテレフタレー ト、ジアリルカーボネートなどの二官能アリル系単量 体:トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレー ト、トリメチロールエタントリ (メタ) アクリレート等 の三官能(メタ)アクリレート系単量体:ペンタエリス リトールテトラ (メタ) アクリレート等の四官能 (メ タ) アクリレート系単量体等が挙げられる。 【0030】酸性基含有重合性単量体としては、1分子 中に少なくとも1つの酸性基と少なくとも1つの重合性 不飽和基を持つ重合性単量体であれば特に限定されず、 公知の化合物を用いることができる。該酸性基としては リン酸基、カルボン酸基、無水カルボン酸基、スルホン

酸基等が好ましい。

12 *エステル結合を有していてもよい2~6価の炭素数1~

30の有機残基、Xはリン酸基、カルボン酸基、無水力

ルボン酸基、又はスルホン酸基を含有する基を表し、1

は1~4の整数を、mおよびnは1又は2の整数を表 す。但し、Wがオキシカルボニル基またはアミド基の場

合にはR3は結合手とはならない。}

11 ルボン酸基、及びスルホン酸基を有する重合性単量体を 下記一般式(3)で示す。

[0032]

(化9)

$$\begin{cases}
\begin{pmatrix}
R^2 \\
CH_2=C-W
\end{pmatrix} R^3 + (X)_n$$
(3)

【0033】 〈式中、R²は水素原子またはメチル基、 Wはオキシカルボニル基 (-COO-)、アミド基 (- 10 CONH-)、またはフェニレン基 (-C6H4-)を表 し、R3は結合手、またはエーテル結合および/または *

上記一般式(3)中、Xはリン酸基、カルボン酸基、無 水カルボン酸基、スルホン酸基を含有する基であり、そ の構造は特に限定されることはないが、好ましい具体例 は次の通りである。 [0034] 【化10】 -cooh СООН СООН

【0035】一般式(3)中、R3の構造は特に制限さ れることはなく、結合手或いは公知のエーテル結合およ び/またはエステル結合を有してもよい2~6価の炭素 数1~30の有機残基が採用され得る。該有機残基を具 体的に例示すると次の通りである。尚、R3が結合手の ※

※場合とは基Wと基Xが直接結合した状態をいい、Wがオ キシカルボニル基またはアミド基の場合にはR3は結合 手とはならず、当該有機残基となる。

[0036] 【化11】

(8) 特開半11-116900

13
$$-CH_2 - - - CH_2CH_2 - - (CH_2)_{\frac{1}{4}} - (CH_2)_{\frac{1}{6}}$$

$$- (CH_2)_{\frac{1}{6}} - (CH_2)_{\frac{1}{10}} - (CH_2)_{\frac{1}{20}}$$

$$- CH_2CH_2OCH_2CH_2 - - CH_2CH_2 - (OCH_2CH_2)_{\frac{1}{2}}$$

$$- CH_2CH_2 - (OCH_2CH_2)_{\frac{1}{6}} - CH_2 - H_1 - CH_2 - C$$

【0037】一般式(3)で表される酸性基含有重合性 *【0038】 単量体の好ましい具体例を挙げると次の通りである。 * 【化12】 (9)

特開平11-116900

16

15

$$CO_2H$$
 $CH_2=C(R^2)COO(CH_2)_6CH$
 CO_2H
 CO_2H
 $CH_2=C(R^2)COO(CH_2)_{10}CH$

СО₂Н

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_2\text{=C}(\text{R}^2)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O} & -\text{P} - \text{OH} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{array}$$

$$CH_{2}=C(R^{2})COOCH_{2}CH_{2}O \xrightarrow{\parallel} CH_{2}CH_{2}OCOC(R^{2})=CH_{2}OH$$

[0039]

* *【化13】

$$\left(\begin{array}{c} CH_2=C(\mathbb{R}^2)COOCH_2 \\ \end{array}\right)_2 C - \left(\begin{array}{c} CH_2OCO \\ \end{array}\right)_2 COOH$$

1 + m + n = 3.5

[0040] 【化14】

20

30

1 9 CH₂=C(R²)CONHCH₂CH₂COOH

$$CH_2=C(R^2)CONH + CH_2 + COOH + COOH + COOH$$

【0041】 【化15】 $\begin{array}{c} 2\ 0\\ \text{CH}_2\text{=C(R}^2\text{)COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$

CH2=C(R2)COO(CH2)6SO3H

CH2=C(R2)COO(CH2)10SO3H

CH2=C(R2)CONHCH2CH2SO3H

【0042】(但し、R²は水素原子またはメチル基である。)

その他、ビニル基に直接リン酸基が結合したビニルホスホン酸類や、アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホ 2 ひ酸等も酸性基含有重合性単量体の好ましい具体例として挙げられる。

【0043】上述のラジカル重合性単量体は単独で又は 二種以上を混合して用いることができる。特に贯金属へ の接着とともに、歯質等の生体の硬組織や卑金属への接 着性が要求される歯科用レジンセメントとして本発明の 接着性組成物を使用する場合は、ラジカル重合性単量体 の一部に酸性基含有重合性単量体を配合するのが好適で ある。この場合、酸性基含有重合性単量体は全ラジカル 重合性単量体を基準に10重量%~50重量%の配合が

50 好ましく、特に15重量%~40重量%の配合がより好

ましい。

【0044】本発明の接着性組成物には、さらに重合開始剤が配合される。この重合開始剤は、ラジカル機構により上述のラジカル重合性単量体を重合しうる公知のラジカル重合開始剤が制限なく使用される。

21

【0045】代表的な重合開始剤としては、有機過酸化物とアミン類、有機過酸化物類及びアミン類とスルフィン酸塩類、酸性化合物とアリールボレート類、バルビツール酸、アルキルボラン等の化学重合開始剤、アリールボレート類と光酸発生剤類、αージケトン類と第三級ア 10ミン類、チオキサントン類と第三級アミン類及びαーアミノアセトフェノン類等の光重合開始剤が挙げられる。【0046】上記有機過酸化物類を具体的に例示すると、セーブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、過酸化ジセチル、過酸化ジウミル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル等が挙げられ、これらを単独で又は2種以上を配合して使用することができる。

【0047】アミン類としては、アミノ基がアリール基 に結合した第二級又は第三級アミン類が好ましく、具体 20 的に例示すると、N-メチルアニリン、N-メチル-p ートルイジン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジ エチルアニリン、N, N-ジ-n-ブチルアニリン、 N, N-ジベンジルアニリン、N, N-ジメチル-p-トルイジン、N, N-ジエチル-p-トルイジン、N, N-ジメチル-m-トルイジン、p-ブロモ-N, N-ジメチルアニリン、mークロローN, Nージメチルアニ リン、ロージメチルアミノベンズアルデヒド、ロージメ チルアミノアセトフェノン、pージメチルアミノ安息香 酸、pージメチルアミノ安息香酸エチルエステル、pー ジメチルアミノ安息香酸アミルエステル、N、Nージメ チルアンスラニリックアシッドメチルエステル、N, N ージヒドロキシエチルアニリン、N, Nージヒドロキシ エチルーロートルイジン、ロージメチルアミノフェネチ ルアルコール、p-ジメチルアミノスチルベン、N,N ージメチルー3,5-キシリジン、4-ジメチルアミノ ピリジン、N, Nージメチルーαーナフチルアミン、 Ν, Ν-ジメチル-β-ナフチルアミン、トリブチルア ミン、トリプロピルアミン、トリエチルアミン、Nーメ チルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミ 40 ン、N、Nージメチルヘキシルアミン、N、Nージメチ ルドデシルアミン、N, N-ジメチルステアリルアミ ン、N、N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、 N, $N - \mathcal{Y}_{\mathbf{I}} + \mathcal{Y}_$ 2'-(n-ブチルイミノ) ジエタノール等が挙げら れ、これらも単独又は2種以上を配合して使用すること ができる。

【0048】 スルフィン酸塩類としては、ベンゼンスル ービス(トリクロロメチル)-s ートリアジン、2-スフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸リチウム、 チリルー4,6ービス(トリクロロメチル)-s ートリア・シン、2-スチリル・フィン酸ナトリウム、p ートルエンス 50 アジン、2-(p ーメトキシスチリル)-4,6ービス

ルフィン酸リチウム、pートルエンスルフィン酸カリウム、mーニトロベンゼンスルフィン酸ナトリウム、pーフルオロベンゼンスルフィン酸ナトリウム等が挙げられる。

【0049】アリールボレート類としてはテトラフェニ ルホウ素、テトラ (p-フルオロフェニル) ホウ素、テ トラ (p-クロロフェニル) ホウ素、トリアルキル (p ーフルオロフェニル)ホウ素、トリアルキル(3、5-ビストリフルオロメチル) フェニルホウ素、ジアルキル ジフェニルホウ素、ジアルキルジ(p-クロロフェニ ル) ホウ素、ジアルキルジ (p-フルオロフェニル) ホ ウ素、ジアルキルジ(3、5-ビストリフルオロメチ ル) フェニルホウ素、モノアルキルトリフェニルホウ 素、モノアルキルトリ (p-クロロフェニル) ホウ素、 モノアルキルトリ (p-フルオロフェニル) ホウ素、モ ノアルキルトリ (3、5ービストリフルオロメチル)フ ェニルホウ素(アルキル基はn-ブチル基、n-オクチ ル基、n-ドデシル基等)のナトリウム塩、リチウム 塩、カリウム塩、マグネシウム塩、テトラブチルアンモ ニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩等が挙げられ

【0050】バルビツール酸としては5-ブチルバルビツール酸、1-ベンジル-5-フェニルバルビツール酸等を挙げることができる。

【0051】アルキルボランとしてはトリブチルボラン、トリブチルボラン部分酸化物等が好適に使用される。

【0052】光酸発生剤としては、2,4,6-トリス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2,4,6-トリス(トリプロモメチル)ーsートリアジン、2ーメ チルー4,6ービス(トリクロロメチル)ーsートリア ジン、2-メチル-4,6-ビス(トリブロモメチル) -s-トリアジン、2-フェニル-4,6-ビス(トリ クロロメチル) - s - トリアジン、2 - (p - メトキシ フェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(p-メチルチオフェニル)-4,6 ービス(トリクロロメチル)ーsートリアジン、2ー (p-クロロフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメ チル) -s-トリアジン、2-(2,4-ジクロロフェ ニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリ アジン、2-(p-プロモフェニル)-4,6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-ト リル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリ アジン、2-(p-メトキシフェニル)-4,6-ビス (トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-n-プロ ピルー4,6ービス(トリクロロメチル)ーsートリア ジン、 $2-(\alpha, \alpha, \beta-1)/2$ 00エチル) -4, 6ービス(トリクロロメチル)ーsートリアジン、2ース チリルー4,6ービス(トリクロロメチル)ーsートリ

(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(o-メ トキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル) -s-トリアジン、2-(p-ブトキシスチリル)-4,6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、 2-(3,4-ジメトキシスチリル)-4,6-ビス (トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3, 4,5-トリメトキシスチリル)-4,6-ビス(トリ クロロメチル) - s - トリアジン等のハロメチル基置換 -s-トリアジン誘導体類や、ジフェニルヨードニウ ム、ビス (p-クロロフェニル) ヨードニウム、ジトリ 10 ルヨードニウム、ビス(p-tert-ブチルフェニ ル) ヨードニウム、ビス (m-ニトロフェニル) ヨード ニウム、p-tert-ブチルフェニルフェニルヨード ニウム、メトキシフェニルフェニルヨードニウム、p-オクチルオキシフェニルフェニルヨードニウム等のクロ リド、ブロミド、テトラフルオロボレート、ヘキサフル オロフォスフェート、ヘキサフルオロアルセネート、ヘ キサフルオロアンチモネート、トリフルオロメタンスル ホネート等のジフェニルヨードニウム塩化合物類が例示 される。

23

【0053】また、上記光酸発生剤を増感分解させるこ とができるクマリン系色素類の添加も好ましく、好適に 使用されるクマリン系色素類を具体的に例示すると、3 ーチエノイルクマリン、3-(4-メトキシベンゾイ ル)クマリン、3-ベンゾイルクマリン、3-(4-シ アノベンゾイル) クマリン、3-チエノイル-7-メト キシクマリン、7-メトキシー3-(4-メトキシベン ゾイル)クマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマ リン、3-(4-シアノベンゾイル)-7-メトキシク マリン、5、7ージメトキシー3ー(4ーメトシキベン 30 ゾイル)クマリン、3ーベンゾイルー5、7ージメトキ シクマリン、3-(4-シアノベンゾイル)-5,7-ジメトキシクマリン、3-アセチル-7-ジメチルアミ ノクマリン、 アージエチルアミノー 3 ーチエノイルクマ リン、7-ジエチルアミノ-3-(4-メトキシベンゾ イル)クマリン、3-ベンゾイル-7-ジエチルアミノ クマリン、アージエチルアミノー3ー(4ーシアノベン ゾイル)クマリン、アージエチルアミノー3ー(4ージ メチルアミノベンゾイル) クマリン、3-シンナモイル -7-ジエチルアミノクマリン、3-(p-ジエチルア 40 ミノシンナモイル) -7-ジエチルアミノクマリン、3 ーアセチルー7ージエチルアミノクマリン、3ーカルボ キシーフージエチルアミノクマリン、3-(4-カルボ キシベンゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3, 3'-カルボニルビスクマリン、3,3'-カルボニル ビス(7-ジエチルアミノ)クマリン、2,3,6,7 ーテトラヒドロー1, 1, 7, 7ーテトラメチルー10 11H-[1]ベンゾピラノ[6, 7, 8-ij]キノ リジン、3,3'ーカルボニルビス(5,7ージメトキ 50 る。

シ) -3, 3' -ビスクマリン、3-(2' -ベンズイミダゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2' -ベンズオキサゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-(5' -フェニルチアジアゾイル-2')-7-ジエチルアミノクマリン、3-(2' -ベンズチアゾイル)-7-ジエチルアミノクマリン、3, 3' カルボニルビス(4-シアノ-7-ジエチルアミノ)クマリン等を挙げることができる。

【0054】 α -ジケトン類としては、カンファーキノン、ベンジル、 α -ナフチル、アセトナフテン、ナフトキノン、p, p'-ジメトキシベンジル、p, p'-ジクロロベンジルアセチル、1, 2-フェナントレンキノン、1, 4-フェナントレンキノン、3, 4-フェナントレンキノン、5, 10-フェナントレンキノン等が好適に使用できる。

【0055】チオキサントン類として2-クロロチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン等が挙げられる。

【0056】 α -アミノアセトフェノン類として2-ベンジルージメチルアミノー1-(4-モルフォリノフェニル)ーブタノンー1、2-ベンジルージエチルアミノー1-(4-モルフォリノフェニル)ープタノンー1、2-ベンジルージメチルアミノー1-(4-モルフォリノフェニル)ープロパノンー1、2-ベンジルージエチルアミノー1-(4-モルフォリノフェニル)ープロパノンー1、2-ベンジルージエチルアミノー1-(4-モルフォリノフェニル)ーペンジルージエチルアミノー1-(4-モルフォリノフェニル)ーペンタノンー1、2-ベンジルージエチルアミノー1-(4-モルフォリノフェニル)ーペンタノンー1等が挙げられる。

0 【0057】これら重合開始剤は単独であるいはその複数を組み合わせて用いることが可能である。重合開始剤の配合量は特に制限されるものではないが、ラジカル重合性単量体100重量部に対し0.01~10重量部が好ましく、0.1~5重量部の配合がより好ましい。【0058】本発明の接着性組成物には、さらにフィラーを配合することが本発明の接着性組成物の硬化体の機械的強度、耐水性を向上させるという観点から好ましい。また、フィラーを配合することができる。このフィラーとしては、公知の有機フィラー、無機フィラーを限定なく使用することができる。

【0059】有機フィラーを具体的に例示すると、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、メチルメタクリレートーエチルメタクリレート共重合体、エチルメタクリレートーブチルメタクリレート共重合体、メチルメタクリレートートリメチロールプロパントリメタクリレート共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、塩素化ポリエチレン、ナイロン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリカーボネート等が挙げられる。

【0060】無機フィラーを具体的に例示すると、石英、無定形シリカ、シリカジルコニア、フルオロアルミノシリケート、クレー、酸化アルミニウム、タルク、雲母、カオリン、ガラス、硫酸バリウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化チタン、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、リン酸カルシウム等が挙げられる

25

【0061】さらに、これら無機フィラーは、シランカ ップリング剤に代表される表面処理剤で処理すること が、重合性単量体とのなじみをよくし、機械的強度や耐 水性を向上させる上で望ましい。表面処理の方法は公知 の方法で行えばよく、シランカップリング剤としては、 メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラ ン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラ ン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリメトキシシラ ン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラ ン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリス (β-メトキシエトキシ) シラン、アーメタクリロイルオキシ プロピルトリメトキシシラン、アーメタクリロイルオキ 20 シプロピルトリス (β -メトキシエトキシ) シラン、 γ 一クロロプロピルトリメトキシシラン、ャークロロプロ ピルメチルジメトキシシラン、アーグリシドキシプロピ ルトリメトキシシラン、ケーグリシドキシプロピルメチ ルジエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロへ キシル) エチルトリメトキシシラン、N-フェニルーァ ーアミノプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジ シラザン等が好適に用いられる。

【0062】また、上記種々の無機フィラーを分散、含有したラジカル重合性単量体混合物を重合硬化させて得 30られる無機酸化物とポリマーの複合体を粉砕して得られる無機有機複合フィラーも好適に使用される。

【0063】これらフィラーの形状は特に限定されず、通常の粉砕により得られる様な粉砕形フィラーあるいは球状フィラーでもよい。フィラーの粒子径は、特に限定されるものではないが、操作性の点で100μm以下のものが好適に使用される。

【0064】また、フィラーの配合量は所望される粘度や機械的強度等に応じて適宜決定される。特に、接着性組成物の硬化体の機械的強度が必要な場合には、ラジカ40ル重合性単量体100重量部に対し該フィラーを100~1200重量部添加するのが好ましく、さらには300~1000重量部添加するのがより好ましい。

【0065】本発明の接着性組成物において、その性能を低下させない範囲で、必要に応じてハイドキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ブチルヒドロキシトルエン等の重合禁止剤や公知の紫外線吸収剤、顔料、有機溶媒、増粘剤等を添加することも可能である。有機溶媒としては、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール等のアルコール類、

またはアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ヘキサン、トルエン、ジクロロメタン、酢酸エチル等が挙げられる。これら有機溶媒は必要に応じ複数を混合して用いることも可能である。

【0066】本発明の接着性組成物において、全成分が必ずしも同一包装中に存在する必要はなく、例えば、前記重合性メルカプトチアジアゾール誘導体、ラジカル重合性単量体、重合開始剤及びフィラーを組成とする場合、包装形態は保存安定性を損なわない事を条件に適宜決定することができる。例えば、重合性メルカプトチアジアゾール誘導体、ラジカル重合性単量体、重合開始剤の主成分及びフィラーからなるペーストと、ラジカル重合性単量体、重合開始剤の補助成分及びフィラーからなるペーストを別個に包装し、使用時に混合することも可能である。さらには、重合性メルカプトチアジアゾール誘導体及びラジカル重合性単量体を主成分とする液と重合開始剤及びフィラーを主成分とする粉とを別個に包装し、使用時に液と粉を混合することも可能である。

[0067]

① 【発明の効果】本発明の接着性組成物は重合性メルカプトチアジアゾール誘導体を含有するため、金属、特に貴金属や貴金属合金との接着性に優れる。また、フィラーを含有する接着組成物は、該組成物を重合させた硬化体が機械的強度に優れる。これらに加えて、本発明の接着性組成物は接着耐久性に優れ接着体の接着強さが長期に亘って保持され、しかも保存安定性にも優れるので長期間保存しても接着時の接着能力は低下しない。

【0068】従って、本発明の組成物は歯科用接着材料 として好適であり、特に金属製の補綴物と歯質との接着 に極めて有効である。

[0069]

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【0070】実施例中に使用した化合物の略称または構造を下に示す。

【0071】(1)略称または構造

MAC-10:11-メタクリロイルオキシ-1,1-ウンデカン

0 ジカルボン酸

PM2: ビス(2-メタクリロイルオキシエチル) ハイドロジェンホスフェート

4-META:4-メタクリロイルオキシエチルトリメ リテート無水物

AMPS: 2-アクリルアミド-2-メチルスルホン酸 3G: トリエチレングリコールジメタクリレート

D-2.6E: 2.2- UZ(4-(Xタクリロイルオキシエトキシ) フェニル) プロパン

NPG:ネオペンチルグリコールジメタクリレート

50 BPO: 過酸化ペンゾイル

DMPT: N, N-ジメチル-p-トルイジン

DEPT:N, N-ジヒドロキシエチル-p-トルイジ

PBNa:テトラフェニルホウ素ナトリウム

PTSNa:p-トルエンスルフィン酸ナトリウム

CQ:カンファーキノン

DMBE: 4-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル

DMEM: N, N-ジメチルアミノエチル メタクリレ

ート

DMA:p-ジメチルアミノアセトフェノン

F1: 平均粒径9μmの石英粉末(非球状形の粉砕品)

をアーメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラ

ンで表面処理したフィラー

*F2: 平均粒径0.2 μmの球状のシリカージルコニア をケーメタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラ ンで表面処理したフィラー

28

F3:200重量部のF2をbis-GMA60重量部 と3G40重量部の混合溶液に充填してペースト状とし たものを触媒にアゾビスイソブチロニトリルを用いて加 熱重合し、得られた硬化物を粉砕して得た平均粒径20 μmの無機有機複合フィラー

F4:ポリメチルメタクリレートを粉砕して得た平均粒

(B)

10 径50µmの有機フィラー

[0072]

【化16】

HS
$$\stackrel{N-N}{\searrow}$$
 S(CH₂)₁₁OOCC=CH₂ (A)
CH₃
N-N
HS $\stackrel{N}{\searrow}$ S(CH₂)₁₁OOCCH=CH₂ (B)

$$HS \xrightarrow{N-N} S(CH_2)_{10}OOCC = CH_2 \qquad (C)$$

$$N-N$$
 $HS \stackrel{/}{\sim} S(CH_2)_6OOCC=CH_2$
 CH_3
 CH_3

$$N-N$$
 $HS \stackrel{/}{\sim}_S SCH_2 \stackrel{/}{\sim}_C CH=CH_2$ (E)

$$N-N$$
 $HS \stackrel{/}{\sim}_S NH(CH_2)_{11}OOCC=CH_2$
 CH_3
 (F)

HS
$$\stackrel{N-N}{\searrow}$$
 N[(CH₂)₁₁OOCC=CH₂]₂ (G)

[0073] 【化17】

$$\begin{pmatrix}
\mathsf{CH}_3\\
\mathsf{CH}_2=\mathsf{CCOO}(\mathsf{CH}_2)_{10}\mathsf{S}
\end{pmatrix}$$
(I)

$$\begin{array}{ccc} \mathsf{CH_3} & & \mathsf{S} \\ \mathsf{I} & & & \\ \mathsf{CH_2=CCOO(CH_2)_{10}OP(OH)_2} & & (\mathsf{J}) \end{array}$$

$$CH_3$$
 \$ CH₂=CCOO(CH₂)₁₀COH (L)

【0074】(2)純金、歯科用貴金属合金に対する接 着強さ

被着体である歯科用金ー銀ーパラジウム合金「金パラ12」(トーワ技研社製10×10×3mm)、純金板(10×10×3mm)をそれぞれ#1500の耐水研磨紙で磨いた後にサンドブラスト処理し、その処理面に接着面積を固定するために4mmの穴を開けた接着テープを貼り付けた。この面に実施例または比較例の接着30性組成物を直接充填した。次いで、あらかじめサンドブラスト処理を行った8mmの×18mmの純銀製丸棒(実施例1~2)あるいはSUS304製丸棒(実施例

30

3~28、比較例1~3)を接着面に押しつけて接着を行った。余剰の接着性組成物を除去し、1時間後に接着試験片を37℃水中に浸漬した。24時間後、島津製作所製オートグラフ(クロスヘッドスピード10mm/分)を用いて引張接着強さを測定した。各々6個の試験片の測定値を平均し、測定結果とした。

【0075】実施例1
0.02gのメルカプトチアジアゾール誘導体A、10gの2,2-ビス(4-(メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパン(D-2.6E)、0.2gの過酸化ベンゾイル、0.2gのカンファーキノンから成る組成物Aと10gの2,2-ビス(4-(メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル)プロパン(D-2.6E)、0.2gのN,N-ジメチルーpートルイジン(DMPT)、0.2gのN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMEM)から成る組成物Bをあかじめ別個に調製し、使用直前にこれらA、Bの組成物を1:1の重量比で練和したものを接着性組成物として、純金、歯科用貴金属合金「金パラ12」に対する接着強を測定した。その結果、純金に対し20.9MPa、金パラ12に対し22.1MPaの高い接着強さを

【0076】 実施例2~28

実施例1と同様に表1及び表2に示す組成の組成物A、組成物Bをそれぞれ調製した。使用直前に、組成物A、組成物Bを1:1の重量比で練和し表3及び表4に示す組成の接着性組成物を調製し、純金、歯科用貴金属合金「金パラ12」に対する接着強度を測定した。その結果、表3及び表4に示したように、いずれの組成においても高い接着強さが得られた。

[0077]

【表1】

得た。

			組成物A(運量部)					組成物B(重量部)		r
		ラジカル重	テジカル重合性単量体							,
	チアンアゾール	磁性基合有	その他	重合開始剤	プゲー	チアジアゾール	チアゾアゾール ラジカル軍合性	重合開始到	745-	3
	影響体	單合性単量体	重合性単量体			誘導体	母母体			1
	∢.		D-2.6E	BPO+CQ			D-2.6E	DMPT+DMEM		
米施タ1	(0.2)	1	(100)	(2)+(2)	1	ı	(100)	(2)+(2)	ı	
	۷		D-2.6E	BP0			36	DEPT		_
実施例2	(0.2)	ł	(100)	Ø	1	i	(100)	(2)	ł	
	∢	MAC-10+PM2	D-2.6E	BPO+CQ			D-2.6E	DMPT+DMA		_
莱施例3	(0.2)	(30)+(30)	(40)	(2)+(2)	1	ı	(100)	(2)+(3)	ı	
	∢	MAC-10	D-2.6E				D-2.6E+3G	PBNa		,
美施例4	(30)	(20)	(20)	1	1	ı	(60)+(40)	(20)	•	
	∢	MAC-10	D-2.6E	BPO+CO	F1+F2		D-2.6E	DMPT+DMEM	F1+F2	
承施例5	(5.0)	(40)	(09)	(2)+(2)	(200)+(200)	ı	(100)	(2)+(2)	(200)+(200)	
	∢ ً	MAC-10	D-2.6E	ВРО	F1+F2		D-2.6E	DEPT	F1+F2	
柔施例6	(5.0)	(30)	(01)	(2)	(200)+(200)	1,	(100)	(2)	(200)+(200)	
	∢	MAC-10	36	8P0	F1+F2		36	DMPT+PTSNa	F1+F2	
实施例7	(1.0)	(09)	(40)	(2)	(200)+(200)	ì	(100)	(2)+(2)	(200)+(200)	
	∢ ़	MAC-10	D-2.0E	BPO+CQ	Ħ		3G+NPG	DMPT+DMBE	14	_
実施例8	(1.0)	(80)	(20)	(2)+(2)	(320)	1	(60)+(40)	(2)+(2)	(320)	
	∢	PM2	D-2.6E	BPO+CQ	F1+F2	i	D-2.6E+NPG	DMPT+DMEM	F1+F2	
承括室9	(1.0)	(88)	(20)	(1) ((1)	(150)+(150)	1	(40)+(60)	(1)+(1)	(150)+(150)	
	∢ (4-META	D-2.6E	BPO+CQ	F2		D-2.6E	DMPT+DMEM+PTSNa	F2	_
米馬金10	(2.0)	(80)	(50)	(2)+(2)	(400)	,	(100)	(2)+(2)+(2)	(400)	
1	∢ (AMPS	S PG	BPO+CQ	F1+F2	∢	NPG	DEPT+DMBE+PBNa	F1+F2	
XX版例1	(2.0)	(30)	(70)	(2)+(2)	(200)+(200)	(2.0)	(100)	(2)+(2)+(2)	(200)+(200)	
		MAC-10	NPG.		F1+F2		NPG	PBNa	F1+F2	_
実施例12	1	(09)	(40)	,	(200)+(200)	(15)	(100)	(15)	(200)+(200)	
		MAC-10+PM2	D-2.0E		Ē		D-2.6E	PBNa	Œ	3 2
来施例13	-	(10)+(40)	(20)	,	(3)	(0.2)	(100)	(1)	ල	<u>-</u>
		MAC-10+AMPS	D-26E		F1+F2	4	D-2.6E	PBNe	F1+F2	
東陪倒14	•	(70)+(10)	(20)	ı	(200)+(250)	(2.0)	(100)	(9)	(200)+(250)	

[0078]

* *【表2】

実施利15 単性業告有 その他 第3中本 37.71、Lage 性量体 重合指導 正合語地積 正合語を開入 日本記書 日本				組成物A(重量部)				4	組成物B(重量部)	
大学・アン・			ラジカル重色	3性単量体						
35場体 重合性単量体 重合性単量体 1000 1		チアジアゾール	酸性基合有	その色	重合開始剤		チアジアゾール	ラジカル重合性	重合码站到	747-
A MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E D-2.6E 40 (50) (50) (2) (300)+(300) D-2.6E D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (80) (20) (2) (300)+(300) D-2.6E+NPG C40)+(40) C MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F3 NPG C40)+(40) C MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F1+Z2 D-2.6E+NPG C MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F1+Z2 D-2.6E+NPG C MAG-10 D-2.6E BPO F4 D-2.6E+NPG C MAG-10 D-2.6E BPO F1+Z2 D-2.6E+NPG C MAG-10 D-2.6E BPO F1+Z2 D-2.6E+NPG C MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F1+Z2 D-2.6E+NPG C MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F1+Z2 D-2.6E+NPG C MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F3		誘導体	重合性単量体	重合性単量体			誘導体	単量体		
(40) (50) (50) (50) (100) B MAC-10 D-26E BPO+CQ F1+F2 D-26E+NPG (2.0) (80) (20) (20) (20) (40)+(60) C MAC-10 D-26E BPO+CQ F1+F2 D-26E+NPG (0.6) (80) (40) (2) (450) D-26E+3G C MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG C MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F4 D-2.6E+NPG C MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F4 D-2.6E+NPG C MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F4 D-2.6E+NPG C MAC-10 D-2.6E BPO F4 D-2.6E+NPG C MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG C MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F3 D-2.6E+NPG C MAC-10+PMZ D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG		∢	MAC-10	D-2.6E	ВРО	F1+F2		D-2.6E	DMPT+PTSNa	F1+F2
B MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (30) (20) (2HZ) (300+(300) - (40)+(60) (0.6) (30) (2D) (450) - (40)+(60) (0.6) (300) (2D) (450) - (40)+(60) (2.0) (40) (2D) (40) - (40)+(60) (2.0) (40) (2D) F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (40) (2D) F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (80) (2D) (20)+(20) - (40)+(60) (1.0) (80) (40) (2) (250)+(20) - (100) (1.0) (80) (40) (2) (250)+(20) - (20)+(60) (2.0) (80) (40) (2) (250)+(20) - (20)+(60) (2.0) (80) (40) (2) (250)+(20) - (20)+(60) (2.0) (80) (40) (2) (250)+(20) - (20)+(60) (2.0) (80) (40)<	実施例15	(4.0)	(20)	(20)	(2)	(300)+(300)	ŀ	(100)	(2)+(2)	(300)+(300)
(2.0) (80) (20) (2)+(300)+(300) — (40)+(60) C MAC-10 D-2.6E BPO F3 NPG (0.6) (80) (2) (450) — (40) — (40) (2.0) (80) (2) (300)+(300) — (40)+(60) C MAC-10 NPG BPO+CG F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (80) (2) (200)+(200) — (40)+(60) C MAC-10 NPG BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (80) (20) (2) (200)+(200) — (40)+(60) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40) (2) (250)+(20) — (40)+(60) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40) (2) (250)+(20) — (50)+(60) D MAC-10+PMZ D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40)		ත	MAC-10	D-2.6E	BPO+CQ	F1+F2		D-2.6E+NPG	DMPT+DMEM	F1+F2
C MAG-10 D-2.6E BPO F3 NPG (0.6) (60) (2) (450) — (100) C MAG-10 D-2.6E BPO+CG F1+F2 D-2.6E+3G (2.0) (40) (2) (300)+(300) — (40)+(60) C MAC-10 NPG BPO F1+F2 NPG (2.0) (80) (2) (200)+(200) — (40)+(60) C MAC-10 D-2.6E BPO F4 D-2.6E+NPG (1.0) (60) (40) (0.2) (400) — (40)+(60) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40) (0.2) (400) — (40)+(60) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40) (60) (2) (200+(200) — (20)+(60) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40) (40)	実施例16	(5.0)	(80)	(20)	(2)+(2)	(300)+(300)	1	(40)+(60)	(2)+(2)	(300)+(300)
(0.6) (60) (40) (2) (450) — (100) C MAG-10 D-2.6E BPO+CG F1+F2 D-2.6E+3G C MAC-10 NPG BPO (2) (200)+(300) C MAC-10 NPG BPO (40) — (40)+(60) C MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 — (40)+(60) C MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 — (40)+(60) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) D MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) C MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) D MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) C (20) (20) (20) (2) (2) (250)+(250) — (100) E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) F MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) C (20) (30) (2) (2) (2) (20)+(20) — (100) C (20) (30) (2) (2) (2) (20)+(20) — (100) C (20) (30) (2) (2) (2) (20)+(20) — (20)+(80) C (20) (30) (2) (2) (2) (2) (20)+(80)		Ç,	MAC-10	D-2.6E	BPO	F3		NPG	DEPT	F3
C MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+3G (20) (40) (60) (2H2) (300)+(300) C MAG-10 NPG BPO F1+F2 NPG (20) (80) (20) (20) (200)+(200) C MAG-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (80) (40) (2) (250)+(250) D MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (80) (40) (2) (250)+(250) D MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40) (60) (2) (250)+(250) D MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (80) (40) (2) (250)+(250) D MAG-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (40) (60) (2) (250)+(250) D MAG-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (3.0) (40) (50) - (200)+(200) D MAG-10 D-2.6E BPO C3 F1+F2 D-2.6E+NPG (4.0) (60) (2) (250)+(250) D MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40) (50) - (200)+(200) E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (80) (20) (20) (2)+(2) (200)+(300) F MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (70) (30) (2)+(2) (200)+(300) G MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (70) (30) (2)+(2) (200)+(300) G MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (70) (30) (2)+(2) (200)+(300) C (20)+(40) (30) (2)+(40) (2) (2)+(40) C (20)+(40) (30) (2) (2)+(40) (30) C (20)+(40) (30) (2) (2)+(40) (40) (40) (40) (40) (40) (40) C (20)+(40) (40) (40) (40) (40) (40) (40) (40)	実施例17	(9.0)	(09)	(40)	(2)	(450)	ı	(100)	(2)	(450)
(2.0) (40) (60) (2)+(2) (300)+(300) - (40)+(60) (20) (20) (200)+(200) - (100) (20) (20) (200)+(200) - (40) (60) (20) (20) (20) (20) (20) (20) (20) (2		ပ	MAC-10	D-2.6E	BPO+CQ	F1+F2		D-2.6E+3G	DMPT+DMBE	F1+F2
C MAC-10 NPG BPO F1+F2 NPG (20) (80) (20) (20)+(200) C MAC-10 D-2.6E BPO F4 D-2.6E+NPG (1.0) (60) (40) (0.2) (250+(250) - (40)+(60) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (80) (40) (2) (250+(250) - (20)+(80) D MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40) (60) (2) (2) (250+(30) - (100) D MAC-10+PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (20)+(40) (40) (1) (450) - (50)+(50) D MAC-10+PM2 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (4.0) (60) (2) (250)+(250) - (100) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (4.0) (60) (2) (250)+(250) - (50)+(50) D PM2+4-META D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40) (50) - (200)+(200) - (20)+(80) F MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (80) (20) (2) (2)+(2) (200)+(200) C MAC-10+MPS D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (70) (30) (2)+(2) (200)+(200) C MAC-10+MPS D-2.6E BPO F1 C MAC-10+MPS D-2.6E BPO F	実施例18	(2.0)	(40)	(09)	(2)+(2)	(300)+(300)	ı	(40)+(60)	(2)+(2)	(300)+(300)
(20) (80) (20) (20) (200)+(200) - (100) C MAC-10 D-2.6E BPO F4 D-2.6E+NPG (1.0) (60) (40) (0.2) (400) - (40)+(60) D MAC-10 D-2.6E BPO - (20)+(80) - (20)+(80) D MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG C20) (80) (40) (2)+(2) (250)+(250) - (20)+(80) D MAC-10 (60) (2)+(2) (300) - (100) D MAC-10+PMZ D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG C20) (20)+(40) (40) (1) (450) - (50)+(50) D MAG-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40) (50) - (200)+(200) - (100) D PMZ+4-META D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40)+(10) (50) - (200)+(200) <td< th=""><th></th><th>ပ</th><th>MAC-10</th><th>NPG</th><th>ВРО</th><th>F1+F2</th><th></th><th>DdN</th><th>DEPT</th><th>F1+F2</th></td<>		ပ	MAC-10	NPG	ВРО	F1+F2		DdN	DEPT	F1+F2
C MAC-10 D-2.6E BPO F4 D-2.6E+NPG (1.0) (60) (40) (0.2) (400) - (40)+(60) D MAC-10 D-2.6E BPO (250)+(250) - (20)+(80) D MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40) (60) (22+C2) (300)+(300) - (100) D MAC-10+PM2 D-2.6E BPO F3 D-2.6E+NPG (2.0) (20)+(40) (40) (1) (450) - (50)+(50) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (20)+(40) (40) (1) (450) - (50)+(50) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40) (50) (20) (200)+(20) - (100) E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40) (50) (20) (200)+(20) - (100) E MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (80) (20) (20) (200)+(300) - (100) G MAC-10+MPS D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (70) (30) (20) (200)+(200) - (100) G MAC-10+MPS D-2.6E BPO+CQ F1 D-2.6E+NPG (2.0) (70) (30) (20) (200)+(300) - (20)+(80) C (20)+(10) (70) (20) (20)+(80)	東格倒19	(20)	(80)	(20)	(2)	(200)+(200)	1	(100)	(2)	(200)+(200)
(1.0) (60) (40) (0.2) (400) - (40)+(60) D MAG-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (60) (40) (50) (250)+(250) D MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E (1.0) (40) (60) (20+(20) (300)+(300) D MAG-10+PM2 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (20)+(40) (40) (1) (450) - (50)+(50) D MAG-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (4.0) (60) (40) (2) (250)+(250) - (100) D MAG-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40)+(10) (50) - (200)+(200) - (100) E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40)+(10) (50) (2) (200)+(200) - (100) E MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (70) (20) (20) (2)+(2) (300)+(300) - (100) G MAG-10+MPS D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (70) (30) (2) (2)+(2) (200)+(200) G MAG-10+MPS D-2.6E BPO+CQ F1 D-2.6E+NPG (30) (20) (20)+(10) (30) (20)+(200)+(200) (40) (20)+(10) (20)+(10) (20)+(200)+(200)		O	MAC-10	D-2.6E	ВРО	F4		D-2.6E+NPG	DMPT+PBNa	F4
D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (80) (40) (2) (250H(250) - (20)+(80) (1.0) (MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E (1.0) (40) (2)+(2) (300)+(300) - (100) D MAC-10+PM2 D-2.6E BPO F3 D-2.6E+NPG (2.0) (30)+(40) (40) (1) (450) - (50)+(50) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40)+(10) (50) - (250)+(250) - (100) D PM2+4-META D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG - (100) E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG - (1.0) (40)+(10) (50) - (20)+(20) - (100+30) E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E	実施例20	(1.0)	(09)	(40)	(0.5)	(400)	1	(40)+(60)	(0.2)+(0.2)	(400)
(2.0) (80) (40) (2) (250)+(250) - (20)+(80) D MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E (100) D MAC-10+PM2 D-2.6E BPO F3 D-2.6E+NPG (2.0) (2.0)+(40) (40) (1) (450) - (50)+(50) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E (1.00) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E+NPG (1.00) D PM2+4-META D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (1.00) E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (1.00) E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+3G (2.00)+(30) E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+3G (2.00)+(30) F MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+3G (2.00) C MAC-10+AMPS D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+1NPG (3.00) G MAC-10+AMPS D-2.6E BPO F1 F2 D-2.6E+1NPG (3.00)+(3.00) (2.00)+(3.00) G MAC-10+AMPS D-2.6E BPO F1 F2 D-2.6E+1NPG (3.00)+(3.00) (2.00)+(3.00) (3.00)+(3.00) (3.00)+(۵	MAC-10	D-2.6E	9 0 0	F1+F2		D-2.6E+NPG	DMPT+PTSNa	F1+F2
D MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E (10) (40) (60) (2)+(2) (300)+(300) - (100) D MAC-10+PM2 D-2.6E BPO F3 D-2.6E+NPG (2.0) (20)+(40) (40) (1) (450) - (50)+(50) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E (4.0) (60) (40) (2) (250)+(250) - (100) D PM2+4-META D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40)+(10) (50) - (200)+(200) - (100)+(30) E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NBG (2.0) (80) (20) (2)+(2) (300)+(300) - (200+(80) F MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NBG (2.0) (70) (30) (2)+(2) (200)+(300) - (100) G MAC-10+AMPS D-2.6E BPO F	実施例21	(2.0)	(09)	(40)	(2)	(250)+(250)	1	(20)+(80)	(2)+(2)	(250)+(250)
(1.0) (40) (60) (2)+(2) (300)+(300) - (100) D MAC-10+PM2 D-2.6E BPO F3 D-2.6E+NPG (2.0) (20)+(40) (40) (1) (450) - (50)+(50) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E (4.0) (60) (40) (2) (250)+(250) - (100) D PM2+4-META D-2.6E F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40)+(10) (50) - (200)+(200) - (10+(30)) E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (80) (20) (2)+(2) (300)+(300) - (20)+(80) F MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (70) (30) (2)+(2) (200)+(200) - (100) G MAC-10+AMPS D-2.6E BPO F1 D-2.6E+NPG (2.0) (70) (30) (2)+(2) (200)+(200) (2) (20)+(10) (70) (2) (5) (5) - (20)+(80)		ٍ ۵	MAC-10	D-2.6E	8PO+CQ	F1+F2		D-2.0E	DMPT+DMEM	F1+F2
D MAC-10+PM2 D-2.6E BPO F3 D-2.6E+NPG (2.0) (20+(40)) (40) (1) (450) - (50+(50)) D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E (4.0) (60) (40) (2) (250)+(250) - D-2.6E D PM2-4-META D-2.6E BPO - (200)+(200) - (100) E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (80) (20) (2)+(2) (300)+(300) - (20+(80)) F MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+3G (2.0) (70) (30) (2)+(2) (300)+(300) - (100) G MAC-10+AMPS D-2.6E BPO F1 D-2.6E+NPG G MAC-10+AMPS D-2.6E BPO F1 D-2.6E+NPG G MAC-10+AMPS D-2.6E BPO C100 C100) <tr< th=""><th>実施例22</th><th>(1.0)</th><th>(40)</th><th>(09)</th><th>(2)+(2)</th><th>(300)+(300)</th><th>,</th><th>(100)</th><th>(2)+(2)</th><th>(300)+(300)</th></tr<>	実施例22	(1.0)	(40)	(09)	(2)+(2)	(300)+(300)	,	(100)	(2)+(2)	(300)+(300)
(2.0) (20)+(40) (40) (1) (450) - (50)+(50) D MAG-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E (4.0) (60) (40) (2) (250)+(250) D PM2+4-META D-2.6E F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40)+(10) (50) - (200)+(200) - (100) E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (80) (20) (2) (2)+(2) (300)+(300) - (20)+(80) F MAG-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E BPO+CQ F1 D-2.6E+NPG (3.0) (2.0) (30) (2.0) (3) (2.0)+(80) - (20)+(80)		۵	MAC-10+PM2	D-2.6E	ВРО	E		D-2.6E+NPG	DEPT	F3
D MAC-10 D-2.6E BPO F1+F2 D-2.6E (4.0) (60) (40) (2) (250)+(250) - (100) D PM2+4-META D-2.6E - (100) - (100) E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+NPG (2.0) (80) (20) (2)+(2) (300)+(300) - (20+6*3) F MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E 0-2.6E (2.0) (70) (30) (2)+(2) (200)+(200) - (100) G MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E 0-2.6E G MAC-10+AMPS D-2.6E BPO F1 D-2.6E+NPG G MAC-10+AMPS D-2.6E BPO F1 D-2.6E+NPG G (20)+(10) (70) (2) (5) - (20)+(80)	寅施例23	(2.0)	(20)+(40)	(40)	(1)	(450)	1	(20)+(20)	3	(450)
(4.0) (60) (40) (2) (250)+(250) - (100) D PM2+4-META D-2.6E F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40)+(10) (50) - (200)+(200) - (70)+(30) E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+3G (2.0) (80) (20) (2) (2)+(2) (300)+(300) - (20)+(80) F MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E (2.0) (70) (30) (2)+(2) (200)+(200) - (100) G MAC-10+MPS D-2.6E BPO F1 D-2.6E+NPG (0.2) (20)+(10) (70) (2) (5) - (20)+(80)		۵	MAC-10	D-2.6E	B D D	F1+F2		D-2.6E	DMPT+PTSNa	F1+F2
D PM2+4-META D-2.6E F1+F2 D-2.6E+NPG (1.0) (40)+(10) (50) - (200)+(200) - (70)+(30) E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+3G (2.0) (80) (20) (2) (2)+(2) (300)+(300) - (20)+(80) F MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E 0-2.6E 0-2.6E 0-2.6E G MAC-10+AMPS D-2.6E BPO F1 D-2.6E+NPG (20)+(80) (0.2) (20)+(10) (70) (2) (5) - (20)+(80)	天施例24	(4.0)	(09)	(40)	(2)	(250)+(250)	1	(100)	(2)+(2)	(250)+(250)
(1.0) (40)+(10) (50) - (200)+(200) - (70)+(30) E PMZ D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+3G (2.0)		۵	PM2+4-META	D-2.6E		F1+F2		D-2.6E+NPG	PBNa	F1+F2
E PM2 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E+3G (2.0) (80) (20) (2)(2)(300)+(300) - (20)+(80) F MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E (2.0) (2.0) (70) (30) (2)+(2) (200)+(200) G MAC-10+AMPS D-2.6E BPO F1 D-2.6E+NPG (0.2) (20)+(10) (70) (2) (5) - (20)+(80)	実施例25	(1.0)	(40)+(10)	(20)	-	(200)+(200)	-	(70)+(30)	(9)	(200)+(200)
(2.0) (80) (20) (2) (300)+(300) - (20)+(80) F MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E D-2.6E 100 (2.0) (70) (30) (2)+(2) (200)+(200) - (100) G MAC-10+AMPS D-2.6E BPO F1 D-2.6E+NPG (0.2) (20)+(10) (70) (2) (5) - (20)+(80)		ш	PM2	D-2.6E	BPO+CQ	F1+F2		D-2.6E+3G	DEPT+DMBE	F1+F2
F MAC-10 D-2.6E BPO+CQ F1+F2 D-2.6E C MAC-10 (30) (2)+(2) (200)+(200) - (100) C MAC-10+AMPS D-2.6E BPO F1 D-2.6E+NPG (0.2) (20)+(10) (70) (2) (5) - (20)+(80)	実施例26	(5.0)	(80)	(20)	(2)+(2)	(300)+(300)		(20)+(80)	(2)+(2)	(300)+(300)
(2.0) (70) (30) (2)+(2) (200)+(200) - (100) G MAC-10+AMPS D-2.6E BPO F1 D-2.6E+NPG (0.2) (20)+(10) (70) (2) (5) - (20)+(80)		LL.	MAC-10	D-2.6E	BPO+CQ	F1+F2		D-2.6E	DEPT+DMEM+PTSNa	F1+F2
G MAC-10+AMPS D-2.6E BPO F1 D-2.6E+NPG (0.2) (20)+(10) (70) (2) (5) - (20)+(80)	実施例27	(2.0)	(70)	(30)	(2)+(2)	(200)+(200)	ł	(100)	(2)+(2)+(2)	(200)+(200)
(0.2) $(20)+(10)$ (70) (2) (5) $ (20)+(80)$		ບ ຸ	MAC-10+AMPS	D-2.6E	BPO	π.		D-2.6E+NPG	DMPT+PBN _B	FI
	聚施例28	(0.2)	(20)+(10)	(10)	(2)	(2)	'	(20)+(80)	(2)+(4)	(5)

[0079]

* *【表3】

			最終組成(重量部	重量部)		接着強	接着強さ/MPa	
			ラジカル重合性単量体					
	チアジアゾール 味道体	酸性基含有高含性的	その地面の存出の存	重合開始剤	7.67-	其的	金/行12	· 3
	##	とこれを関す	エロは甲里体					5
j	∢		D-2.6E	BPO+CQ+DMPT+DMEM				
実施例1	(0.1)	ı	(100)	(1)+(1)+(1)	ı	20.9	22.1	
	∢		D-2.6E+3G	BPO+DEPT				
実施例2	(0.1)	•	(20)+(20)	(=)±(=)	ı	19.3	19.8	
	٧	MAC-10+PM2	D-2.6E	BPO+CQ+DMPT+DMA				,
実施例3	(0.1)	(15)+(15)	(10)	(1)+(1)+(1)+(1)	•	19.5	20.1	
	¥	MAC-10	D-2.6E+3G	PBNa				
実施例4	(15.0)	(25)	(55)+(50)	(10)	ı	17.9	18.4	
	4	MAC-10	D-2.6E	BPO+CQ+DMPT+DMEM	F1+F2			,
実施例5	(1.0)	(20)	(80)		(200)+(200)	25.6	26.4	
	٧	MAC-10	D-2.6E	BPO+DEPT	F1+F2			_
来施列6	(0.1)	(15)	(82)	(1)+(1)	(200)+(200)	24.9	25.7	
	∢	MAC-10	3G	BPO+DMPT+PTSNa	F1+F2			
実施例7	(0.5)	(30)	(70)	(1)+(1)+(1)	(200)+(200)	25.6	25.3	
	∢	MAC-10	D-2.6E+3G+NPG	BPO+CQ+DMPT+DMBE	Œ.			
奥施例8	(0.5)	(40)	(10)+(30)+(50)	(1)+(1)+(1)+(1)	(320)	24.6	25.1	
	∢	PM2	D-2.6E+NPG	BPO+CQ+DMPT+DMEM	F1+F2			
実施例9	(0.5)	(40)	(30)+(30)	(0.5)+(0.5)+(0.5)+(0.5)	(150)+(150)	23	22.7	
	∢	4-META	D-2.6E	BPO+CQ+DMPT+DMEM+PTSNa	F2			
実施例10	(1.0)	(40)	(09)	(1)+(1)+(1)+(1)	(400)	24	23.6	
	¥	AMPS	NPG	8PO+CQ+DEPT+DMBE+PBNa	F1+F2			
実施例11	(2.0)	(15)	(82)	(1)+(1)+(1)+(1)	(200)+(200)	22.1	21.4	
	٧	MAC-10	NPG	PBNa	F1+F2			
窦施例12	(7.5)	(30)	(20)	(7.5)	(200)+(200)	21.5	20.9	
	∢	MAC-10+PM2	D-2.6E	PBNa	Ŀ			3 6
東施例13	(0.1)	(5)+(50)	(75)	(0.5)	(3)	20.7	20.7	<u>.</u>
	∢	MAC-10+AMPS	D-2.6E	PBNa	F1+F2			
実施例14	(1.0)	(35)+(5)	(09)	(3)	(200)+(250)	24.1	24.7	

[0080]

40【表4】

一部 とり はい	の年田中	最終組成(重量部	重量部)		接着強	後着強さ/MPa
-	フンルル 酸性基含有	には単属体 その他	軍合開始剤	747-		
1500	重合性单量体	重合性単量体		:	红色	金パラ12
	MAC-10	D-2.6E	BPO+DMPT+PTSNa	F1+F2		
	(25)	(75)	(1)+(1)+(1)	(300)+(300)	25.2	25.5
	MAC-10	D-2.6E+NPG	BPO+CQ+DMPT+DMEM	F1+F2		
	(40)	(30)+(30)	(1)+(1)+(1)+(1)	(300)+(300)	24.9	25.1
	MAC-10	D-2.6E+NPG	BPO+DEPT	F3		
	(30)	(20)+(20)	(1)+(1)	(420)	23.1	23.2
	MAC-10	D-2.6E+3G	BPO+CQ+DMPT+DMBE	F1+F2		
	(20)	(50)+(30)	(1)+(1)+(1)+(1)	(300)+(300)	24.4	24.9
	MAC-10	NPG	BPO+DEPT	F1+F2		
	(40)	(09)	(1)+(1)	(200)+(200)	20.1	20.2
	MAC-10	0-2:6E+NPG	BPO+DMPT+PBNa	F4		
	(30)	(40)+(30)	(0.1)+(0.1)+(0.1)	(400)	20.7	22.1
	MAC-10	D-2.6E+NPG	BPO+DMPT+PTSNa	F1+F2		
	(30)	(30)+(40)	(1)+(1)+(1)	(250)+(250)	24.8	25.1
	MAC-10	D-2.6E	BPO+CQ+DMPT+DMEM	F1+F2		
	(20)	(80)	(1)+(1)+(1)+(1)	(300)+(300)	21.9	22.4
	MAC-10+PM2	D-2.6E+NPG	BPO+DEPT	F3		
	(10)+(20)	(45)+(25)	(0.5)+(0.5)	(450)	24.3	24.8
	MAC-10	D-2.6E	BPO+DMPT+PTSNa	F1+F2		
	(30)	(10)	(1)+(1)+(1)	(250)+(250)	24	24.7
	PM2+4-META	D-2.6E+NPG	PBNa	F1+F2		
	(20)+(2)	(60)+(15)	(3)	(200)+(200)	23.8	24.8
	PM2	D-2.6E+3G	BPO+CQ+DEPT+DMBE	F1+F2		
	(40)	(20)+(40)	(1)+(1)+(1)	(300)+(300)	19.5	20.1
	MAC-10	D-2.6E	BPO+CQ+DEPT+DMEM+PTSNa	F1+F2		
	(35)	(65)	(1)+(1)+(1)+(1)	(200)+(200)	22.9	23.6
	MAC-10+AMPS	D-2.6E+NPG	BPO+DMPT+PBNa	Ŀ		
	(10)+(2)	(45)+(40)	(1)+(1)+(5)	(2)	21.1	20.7

【0081】比較例1~3

実施例1と同様に表5に示す組成の組成物A、組成物Bをそれぞれ調製した。使用直前に、組成物A、組成物Bを1:1の重量比で練和し表6に示す組成の接着性組成物を調製し、純金、歯科用貴金属合金「金パラ12」に対する接着強さを測定した。その結果、表6に示したように、該メルカプトチアジアゾール誘導体を添加しなかった例(比較例1)ではいずれの金属に対しても接着強さは低下した。さらに、ラジカル重合性単量体を添加しなかった場合(比較例2)では両組成物が粉末であり、接着試験が不可能であるため、また、重合開始剤を添加*50

40*しなかった場合(比較例3)では得られた接着性組成物が硬化しないため、いずれの金属に対する接着強さも、 OMPaであった。

【0082】 【表5】

20

30

			組成物A(重量部)					組成物B(重量部)	
		ラジカル重	ラジカル重合性単量体						_
	チアジアゾール	酸性基合有	その他	東台院站室	747-	チアンアゾール	チアンアゾール ラジカル 重合性	重合阻站到	747-
	誘導体	重合性単量体	重合性単量体			いませ	田町谷		
		MAC-10	D-2.6E	BPO+CQ	F1+F2		D-2.6E	DMPT+DMEM	F1+F2
8月1	1	(40)	(09)	(2)+(2)	(250)+(250)	ı	(100)	(2)+(2)	(250)+(250)
	A			BPO+CQ	F1+F2			DEPT+DMBE	F1+F2
法	(0.2)	1	1	(2)+(2)	(250)+(200)	1	1	(2)+(2)	(250)+(200)
	∢	MAC-10	D-2.8E		F1+F2		D-2.6E		F1+F2
2月3	(0.2)	(40)	(09)	i	(250)+(250)	1	(100)	1	(250)+(250)

【0083】 【表6】

			最終組成(重量部)		接着強さ	Z/MPa
		ラジカル重	1/重合性単量体				
	チアジアゾール	酸性基含有	その他	重合開始剤	747-		
	誘導体	重合性単量体	重合性単量体			其	金パラ12
		MAC-10	D-2.6E	BPO+CQ+DMPT+DMEM	F1+F2		
较例1	•	(20)	(80)	(1)+(1)+(1)	(250)+(250)	12.3	10.9
	∢			BPO+CQ+DEPT+DMBE	F1+F2		
.较例2	(0.1)	-	•		(250)+(200)	0	0
	∢	MAC-10	D-2.6E		F1+F2		
.較例3	(0.1)	(70)	(80)	ı	(250)+(250)	0	0

40 【0084】実施例29

実施例1で使用した組成物A及び組成物Bを用いて、実施例1~28と同様に試験片を作製した。これらの試験片は接着耐久性を評価する目的で接着1時間後に37℃水中に浸渍し、24時間経過後4℃と60℃の恒温水槽中に1分間ずつ交互に浸漬する熱サイクル試験を5000回行い、引張接着強さを測定した。その結果を表7に示す。

【0085】実施例30~56および比較例4~5 実施例2~28で使用した組成物A及び組成物Bをそれ 50 ぞれ用いて、実施例29と同様に接着耐久性を評価した

(実施例30~56)。一方、比較対象として、実施例 6の組成物においてチアジアゾール誘導体のかわりにト リアジンジチオン誘導体(H)(比較例4)及びジスル フィド結合を有する化合物(1)(比較例5)を用いた*

41

* 組成物を調製し、実施例29と同様に接着耐久性を評価した。その結果を表7に示す。

[0086]

【表7】

	接着強さ	/MPa		接着強さ	×∕MPa
	純金	金パラ12		純金	金パラ12
実施例29	18.4(20.9)	20.8(22.1)	実施例44	24.6(24.9)	25.8(25.1)
実施例30	18.1(19.3)	18.5(19.8)	実施例45	22.1(23.1)	22.4(23.2)
実施例31	17.3(19.5)	20.1(20.1)	実施例46	24.6(24.4)	24.1(24.9)
実施例32	16.9(17.9)	17.2(18.4)	実施例47	18.2(20.1)	19.6(20.2)
実施例33	25.1(25.6)	25.9(26.4)	実施例48	21.3(20.7)	22.3(22.1)
実施例34	23.9(24.9)	24.6(25.7)	実施例49	23.5(24.8)	24.3(25.1)
実施例35	25.8(25.6)	25.3(25.3)	実施例50	22.3(21.9)	22.6(22.4)
実施例36	23.9(24.6)	24.7(25.1)	実施例51	24.5(24.3)	24.6(24.8)
実施例37	21.5(23.0)	23.5(22.7)	実施例52	23.1(24.0)	24.6(24.7)
実施例38	22.6(24.0)	23.5(23.6)	実施例53	23.6(23.8)	24.1(24.8)
実施例39	20.9(22.1)	20.9(21.4)	実施例54	19.8(19.5)	18.6(20.1)
実施例40	21.3(21.5)	20.4(20.9)	実施例55	22.4(22.9)	21.5(23.6)
実施例41	19.5(20.7)	19.6(20.7)	実施例56	20.4(21.1)	18.5(20.7)
実施例42	24.2(24.1)	24.8(24.7)	比較例4	6.2(13.1)	7.1(13.8)
実施例43	24.9(25.2)	24.3(25.5)	比較例5	7.4(15.2)	7.3(14.9)

【0087】いずれの組成物を用いた場合(実施例29 ※ ~56)にも、熱サイクル試験後の各種金属の接着強さは初期の接着強さ (表7中の()内の数値)に比べて大きく低下することはなかった。これに対して比較例4及 20 び5では接着強さの大きな低下が見られた。

【0088】実施例57

実施例1で使用した組成物A及び組成物Bを調製した 後、組成物の保存安定性を評価する目的で該組成物を3 7℃の恒温室で2ヶ月間保存した。保存後の組成物を用いて、実施例1~28と同様に試験片を作製し、引張接 着強さを測定した。その結果を表8に示す。

【0089】実施例58~84および比較例6~8 ※

※実施例2~28で使用した組成物A及び組成物Bを37 ℃で2ヶ月間保存し、実施例57と同様に保存安定性を 評価した(実施例58~84)。一方、比較対象として、実施例6の組成物においてチアジアゾール誘導体の かわりにチオリン酸基を有する化合物(J)(比較例 6)、ωーメルカプト基を有する化合物(K)(比較例 7)及びチオカルボン酸を有する化合物(L)(比較例 8)を用いた組成物を調製し、実施例57と同様に保存 安定性を評価した。その結果を表8に示す。 【0090】

【表8】

	接着強	/MPa		注着流	/MPa
	純金	金パラ12		純金	金パラ12
実施例57	19.9(20.9)	21.6(22.1)	実施例73	22.5(23.1)	21.9(23.2)
実施例58	19.6(19.3)	20.3(19.8)	実施例74	24.9(24.4)	24.5(24.9)
実施例59	20.1(19.5)	19.6(20.1)	実施例75	18.5(20.1)	19.7(20.2)
実施例60	16.8(17.9)	18.6(18.4)	実施例78	21.8(20.7)	21.6(22.1)
実施例61	25.5(25.6)	25.8(28.4)	実施例77	23.2(24.8)	24.1(25.1)
実施例62	24.6(24.9)	25.3(25.7)	実施例78	22.9(21.9)	21.6(22.4)
実施例63	25.0(25.6)	25.0(25.3)	実施例79	23.5(24.3)	25.0(24.8)
実施例64	25.2(24.6)	24.8(25.1)	実施例80	23.0(24.0)	24.0(24.7)
実施例65	21.9(23.0)	23.7(22.7)	実施例81	23.9(23.8)	23.8(24.8)
実施例66	24.3(24.0)	23.1(23.6)	実施例82	18.2(19.5)	21.3(20.1)
実施例67	21.8(22.1)	22.6(21.4)	実施例83	23.6(22.9)	23.9(23.6)
実施例68	21.6(21.5)	20.0(20.9)	実施例84	20.5(21.1)	19.6(20.7)
実施例69	19.1(20.7)	20.3(20.7)	比較例6	0(18.6)	0(19.6)
実施例70	24.8(24.1)	24.9(24.7)	比較例7	0(17.3)	0(18.5)
実施例71	25.2(25.2)	23.5(25.5)	比較例8	0(16.1)	0(16.1)
実施例72	23.6(24.9)	24.7(25.1)			

【0091】37℃で2ヶ月間保存した組成物を用いた 場合(実施例57~84)にも、各種金属の接着強さは

初期の接着強さ {表8中の() 内の数値} に比べて大き く低下することはなかった。これに対して比較例6、7★ ★及び8では保存安定性が悪く、得られた接着性組成物が 硬化せず各種金属に対する接着強さは0MPaであっ か

[0092]